

AN 135:64906 HCA  
TI **Copper** alloy with superior strength, solderability and surface characteristics for electronic parts and its production  
IN Maki, Akio  
PA Nippon Mining + Metals Co., Ltd., Japan  
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.  
CODEN: JKXXAF  
DT Patent  
LA Japanese  
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2001181759	A2	20010703	JP 1999-358817	19991217
	CN 1301026	A	20010627	CN 2000-135983	20001215
PRAI	JP 1999-358817	A	19991217		

AB The tile **Cu** alloy contains **Ni** 1.5-4.0, Si 0.30-1.2, Mg 0.05-0.20, and optionally .gtoreq.1 metals of Zn, **Sn**, **Fe**, Ti, Zr, Cr, Al, **P**, Mn, Ag, and Be 0.2-2.0% in total, but **Ni**/Si ratio (3-7):1, and Si/Mg ratio .ltoreq.0.8:1. The **Cu** alloy has an Auger-electron spectral intensity ratio of Mg peak/Si peak of .gtoreq.1.0 on its surface after final heat treatment under reducing gas or inert gas atm. at 300-600.degree..

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-181759  
(P2001-181759A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ (参考)
C 2 2 C 9/06		C 2 2 C 9/06	
C 2 2 F 1/08		C 2 2 F 1/08	B
			P
// C 2 2 F 1/00	6 0 1	1/00	6 0 1
	6 2 3		6 2 3
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-358817

(22) 出願日 平成11年12月17日 (1999. 12. 17)

(71) 出願人 397027134

日鉱金属株式会社

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 牧 哲生

茨城県日立市白銀町1丁目1番2号 日鉱  
金属株式会社技術開発センター内

(54) 【発明の名称】 表面特性の優れた電子材料用銅合金およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 十分な強度及び電気伝導度を有するCu-Ni-Si系合金において、良好な半田付け性およびめっき性を有し、さらには応力緩和特性にも優れた電子材料用銅合金を提供する。

【解決手段】 Niを1.5~4.0質量百分率（以下%とする）、Siを0.30~1.2%およびMgを0.05~0.20%含有し、且つ重量比でNi/Si=3~7、Si/Mg≤8.0になるように調整し、残部がCu及び不可避免の不純物からなり、且つ最終熱処理後の材料最表面のオージェ電子スペクトルのMgピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きい強度、導電性、および表面特性の優れた電子材料用銅合金。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Niを1.5～4.0質量百分率（以下%とする）、Siを0.30～1.2%およびMgを0.05～0.20%含有し、且つ重量比でNi/Si=3～7、Si/Mg≤8.0になるように調整し、残部がCu及び不可避的不純物からなり、且つ最終熱処理後の材料最表面のオージェ電子スペクトルのMgピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きいことを特徴とする強度、導電性および表面特性の優れた電子材料用銅合金。

【請求項2】 Niを1.5～4.0%、Siを0.30～1.2%およびMgを0.05～0.20%含有し、ならびにZn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、P、Mn、AgまたはBeのうち1種以上を総量で0.005～2.0%含有し、且つ重量比でNi/Si=3～7、Si/Mg≤8.0になるように調整し、残部がCu及び不可避的不純物からなり、且つ最終熱処理後の材料最表面のオージェ電子スペクトルのMgピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きいことを特徴とする強度、導電性および表面特性の優れた電子材料用銅合金。

【請求項3】 最終の熱処理を還元性ガスあるいは不活性ガス雰囲気中において材料温度が300～600℃の範囲で行うことを特徴とする請求項1または2に記載の電子材料用銅合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、強度、導電性、応力緩和特性に優れさらには良好な表面特性すなわち良好な半田付け性及びめっき性を有する電子材料用銅合金及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リードフレーム、端子、コネクタ等には使用される電子材料用銅合金には、製品の基本特性として高い強度及び高い電気伝導性又は熱伝導性を両立させることが要求される。さらに近年の電子部品の小型化、高集積化が一層要求されることから素材の薄板化が必要とされ、リードフレーム、端子、コネクタにおいては、リード数等の増加、狭ピッチ化が進んでいる。さらには部品形状の複雑化及び組立て・実装における信頼性向上の要求から、使用される材料には機械的強度と電気伝導性が優れている他に、半田付け性及びめっき性が良好であること、さらに端子、コネクタ部品に関しては長期信頼性の観点から良好な応力緩和特性が求められている。

【0003】 近年電子材料用銅合金としては従来のりん青銅、黄銅等に代表される固溶強化型銅合金に代わり、高強度及び高導電性の観点から、時効硬化型の銅合金の使用量が増加している。時効硬化型銅合金は溶体化処理された過飽和固溶体を時効処理することにより、微細な析出物が均一に分散して、合金の強度が高くなると同時に、銅中の固溶元素量が減少し電気伝導性が向上する。

【0004】 従って強度、ばね性などの機械的性質に優

れ、しかも電気伝導性、熱伝導性が良好な材料として使用される。ここで析出元素としては活性元素が多い。更に合金の特性を改良する目的で活性金属を更に添加する場合もある。時効硬化型銅合金のうち、Cu-Ni-Si系銅合金は高強度と高導電率とを併せ持つ代表的な銅合金であり、電子機器用材料として実用化されている。この銅合金は、銅マトリックス中に微細なNi-Si系金属間化合物粒子が析出することにより強度と導電率が上昇する点に特徴がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところがCu-Ni-Si系合金は、活性金属であるSiを含有しているため、その製造工程において熱処理は還元性ガスあるいは不活性ガス雰囲気中で行われる。しかしながら前記ガス雰囲気中で熱処理を行う場合、加熱炉内酸素濃度が10ppm以下の良好な雰囲気であっても、Siは酸素と反応し、表面にSiO<sub>2</sub>の皮膜が生成する。材料表面にSiO<sub>2</sub>の皮膜が存在すると半田付け性及びめっき性が著しく劣化する原因となるため、半田付けあるいはめっき前に酸化皮膜を除去する必要がある。しかしSiO<sub>2</sub>は酸に不溶であるため通常実装前に行われる酸洗ではその皮膜を除去することはできない。従って、熱処理後に材料表面を研磨しなければならず、生産性が著しく低下する。

【0006】 本発明は上述した問題解決のためになされたもので、十分な強度及び電気伝導度を有するCu-Ni-Si系合金において、良好な半田付け性及びめっき性を有し、さらには応力緩和特性にも優れた電子材料用銅合金を提供することを目的としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記問題を解決するために本発明者らは、Cu-Ni-Si系合金に関する研究を重ねたところ、Cu-Ni-Si系合金にMgを添加し成分調整を行った上で、必要に応じZn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、P、Mn、Ag、Beを含有させることにより電子材料用銅合金として好適な素材を提供できることを見出した。

【0008】 即ち本発明は、上記知見を基にして完成されたもので、(1) Niを1.5～4.0%、Siを0.30～1.2%およびMgを0.05～0.20%含有し、且つ重量比でNi/Si=3～7、Si/Mg≤8.0になるように調整し、残部がCu及び不可避的不純物からなり、且つ最終熱処理後の材料最表面のオージェ電子スペクトルのMgピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きいことを特徴とする強度、導電性および表面特性の優れた電子材料用銅合金。

【0009】 (2) Niを1.5～4.0%、Siを0.30～1.2%およびMgを0.05～0.20%含有ならびにZn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、P、Mn、AgまたはBeのうち1種以上を総量で0.005～2.0%含有し、且つ重量比でNi/Si=3～7、Si/Mg≤8.0になるように調整し、残部がCu及び不可避的不純物からなり、且つ最終熱処理後の材料最表面のオージェ電

子スペクトルのMgピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きいことを特徴とする強度、導電性および表面特性の優れた電子材料用銅合金。

【0010】(3) 最終の熱処理を還元性ガスあるいは不活性ガス雰囲気中において材料温度が300~600℃の範囲で行うことを特徴とする(1)または(2)に記載の電子材料用銅合金の製造方法に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】次に本発明において銅合金の組成範囲ならびにNi/SiおよびSi/Mg濃度比、最終熱処理後の材料最表面のMg, Siのオージェ電子ピーク強度比を前記の如くに限定した理由をその作用とともに説明する。

【0012】(1) NiおよびSi

Ni及びSiは、時効処理を行うことによりNiとSiが相互に微細にNi<sub>2</sub>Siを主とした金属間化合物の析出粒子を形成し、合金の強度を著しく増加させる一方、電気伝導度も高く維持する。ただしNi含有量が1.5%未満又はSi含有量が0.30%未満の場合は、他方の成分を添加しても所望とする強度が得られず、またNi含有量が4.0%を超え又はSi含有量が1.2%を超える場合は、十分な強度が得られるものの所望とする電気伝導性が低くなってしまい、さらには強度の向上に寄与しない粗大なNi-Si系粒子(晶出物及び析出物)が母相中に生成し、曲げ加工性、エッチング性及びめっき性の低下を招く。よって、Niの含有量を1.5~4.0%、Siの含有量を0.30~1.2%と定めた。

【0013】(2) Mg

Mgは応力緩和特性を大幅に改善する効果および熱間加工性を改善する効果があるが、0.05%未満ではその効果が得られず、0.20%を超えると铸造性(鋳肌品質の低下)、熱間加工性およびめっき耐熱剥離性が低下するためMgの含有量を0.05~0.20%と定めた。

【0014】(3) Ni/SiおよびSi/Mg重量比

Si量とNi量の重量比(Ni/Siと記す)を3~7と規定する理由は、合金中のNiとSiの重量比を、金属間化合物であるNi<sub>2</sub>SiのNiとSiの濃度比に近づけることにより時効処理後の電気伝導性をより高めることができるためである。Ni/Siが3未満ではNi<sub>2</sub>Si組成に対しSi濃度が過剰となるため電気伝導度が低下するのに加え、マトリックス中の固溶Si量が増加することにより熱処理時に材料表面にSi酸化皮膜が生成し易くなり半田付け性およびめっき性が劣化の原因となる。

【0015】Ni<sub>2</sub>Si組成に対する重量比はNi/Si=4であるが、前記理由から固溶Si量をできるだけ低減させるため、Ni<sub>2</sub>Si組成に対しNi量は若干過剰気味のほうがよい。しかしNi/Siが7を超えるとNi<sub>2</sub>Si組成に対し過剰Ni量が多くなるため所望とする電気伝導度が得られない。従って良好な電気伝導性、半田付け性およびめっき性を得るためのSiとNiの重量比はNi/Si=3~7であり、4.5が最も好ましい。

【0016】Mg量とSi量の重量比(以下Si/Mgと記す)

を8.0以下と規定する理由は、最終の熱処理時に材料表面に生成する酸化物の組成をSi酸化物に対しMg酸化物richな組成とするためである。本発明合金に含有されるSiの多くはNiと化合物を形成するが、一部のSiはマトリックス中に固溶し、熱処理時にSi酸化物SiO<sub>2</sub>が材料表層に生成される。またMgも活性金属であるため熱処理時にMg酸化物MgOが生成される。またこれら酸化物はそれぞれの生成量に応じ2MgO·SiO<sub>2</sub>、MgO·SiO<sub>2</sub>化合物となる。

【0017】前記酸化物のうちMgO rich領域で生成するMgO、2MgO·SiO<sub>2</sub>はいずれも酸に可溶であり、SiO<sub>2</sub> rich領域で生成するSiO<sub>2</sub>、MgO·SiO<sub>2</sub>はいずれも酸に不溶(酸に作用されない)である。熱処理後の表面酸化物の組成がMgO rich領域のものである場合、実装前の酸洗により表面酸化物層は容易に除去されるため、半田付け性およびめっき性は良好となる。本発明合金の成分組成において熱処理後の酸化物組成をMgO rich領域のものとするためには、Ni/Si=3~7としたうえでSi/Mg≤8.0とすることが有効であることが判明した。従って本発明合金の成分組成において良好な半田付け性および良好なめっき性を得るためのMgとSiの重量比は8.0以下であり、更に好ましくは6.0以下とすることが有効である。

【0018】(4) オージェ電子ピーク強度比

表面性状に優れた銅合金を得るためには前述のようにNi, Si, Mgの成分範囲を規定したうえで更にNi/Si比およびSi/Mgを規定することが有効であるが、製造条件によっては表面酸化物層の組成がMg酸化物rich領域のものとならない場合がある。これは添加成分および成分量、熱処理条件(加熱温度、時間)等の複合的な作用と思われる。そこで本発明者が詳細な調査を行った結果、最終熱処理後の材料最表面のオージェ電子スペクトルのMgピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きくなる様に、成分調整および熱処理条件を調整することにより所望とする合金が得られることが判明した。

【0019】具体的にはオージェ電子分光法の定性分析により得られる微分型ワイドスペクトル中のMgサブピーク(エネルギー値: 1170~1190eV)とSiサブピーク(エネルギー値: 1605~1625eV)の強度(ピーク振幅)比が1.0以上となればよい。サブピークにより評価する理由は、Mg, Siとも低エネルギー側にメインピークが存在するが両者のエネルギー値が近く、また他の元素のピークも同様の位置に集中しているためピークが重なっており同定が困難なためである。従って本発明合金の成分組成において良好な半田付け性および良好なめっき性を得るためにはNi/SiおよびSi/Mg比を規定したうえで、最終熱処理後の材料最表面のオージェ電子スペクトルのMgピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きくなるように、より好ましくは1.5より大きくなるようにすればよい。

【0020】(5) Zn, Sn, Fe, Ti, Zr, Cr, Al, P, Mn, AgまたはBe

Zn, Sn, Fe, Ti, Zr, Cr, Al, P, Mn, AgまたはBeには、Cu-Ni-Si系銅合金の強度及び耐熱性を改善する作用がある。また、これらの中でZnには、半田接合部の耐熱性を改善する効果もあり、Feには組織を微細化する効果もある。さらにTi, Zr, Al及びMnは熱間圧延性を改善する効果も有する。この理由は、これらの元素が硫黄との親和性が強いので硫黄と化合物を形成し、熱間圧延割れの原因となるインゴット粒界への硫黄の偏析を軽減するためである。Zn, Sn, Fe, Ti, Zr, Cr, Al, P, Mn, AgまたはBeの含有量が総量で0.005%未満であると上記の効果は得られず、一方総含有量が2.0%を超えると電気伝導性が著しく低下する。そこで、これらの含有量を総量で0.005~2.0%と定める。

【0021】次に、この合金を得るための製造方法について説明する。本発明合金は圧延と熱処理を繰り返して製造されるが、一般に銅合金の製造工程において最終冷間加工後に熱処理が行われる場合が多い。この熱処理の目的は加工履歴および製品の用途により異なるが、歪取り焼鈍、時効処理、調質焼鈍に大別される。これらの熱処理は還元ガスあるいは不活性ガス雰囲気中で行われること\*20 【表1】

本発明合金及び比較例

	No.	成分 (wt%)				重量比		最終焼鈍材料温度℃
		Ni	Si	Mg	副成分	Ni/Si	Si/Mg	
本発明合金	1	2.60	0.65	0.09	—	4.0	7.2	450
	2	2.73	0.62	0.12	—	3.3	6.9	450
	3	3.20	0.67	0.19	—	5.6	2.9	500
	4	2.75	0.41	0.06	—	6.7	6.9	550
	5	1.63	0.35	0.06	0.43Pb	4.7	3.8	550
	6	2.54	0.66	0.18	0.11Zn 0.28Sn	3.8	8.7	600
	7	2.11	0.52	0.08	0.01Ti 0.03Cr	4.1	6.5	450
	8	1.82	0.44	0.07	0.15Al	4.1	6.3	500
	9	2.77	0.71	0.16	0.05P 0.41Zn	3.9	4.1	300
	10	2.20	0.10	0.11	0.007Be	4.5	4.5	350
	11	3.36	0.38	0.08	0.31Zr	5.8	7.3	450
	12	2.64	0.60	0.15	0.08Ag 0.03Mn	4.4	4.0	500
比較例	1	1.22	0.35	0.08	—	4.9	3.1	500
	2	3.90	1.28	0.19	—	3.0	0.7	500
	3	2.02	0.31	0.04	—	6.5	7.9	500
	4	2.15	0.55	0.24	—	3.9	2.5	500
	5	2.61	0.69	0.18	0.78Al 1.45Sn	4.5	3.2	500
	6	2.88	0.38	0.14	—	7.5	2.7	500
	7	1.64	0.79	0.17	—	2.1	4.6	500
	8	2.75	0.88	0.10	—	3.1	8.8	300
	9	2.80	0.68	0.06	0.52Fe	4.1	13.6	500
	10	1.90	0.45	0.01	1.12Zn 0.12Sn	4.2	45	500
	11	2.60	0.65	0.09	—	4.0	7.2	450
	12	2.60	0.65	0.09	—	4.0	7.2	280

【0024】次に、このインゴットを厚さ8mmまで熱間圧延を行い、表面のスケール除去のため面削を施した後、冷間圧延により厚さ1mmの板とした。その後、850℃の温度で溶体化処理を行った後、0.4mmまで冷間圧延し ※50

\*とが望ましいが、材料温度が300℃未満では目標とする特性を得ることは困難であり、具体的には目標とする特性を得るため長時間の焼鈍を行わなければならない経済的でない。600℃を越えると還元雰囲気中の熱処理であっても表面酸化が著しく進行し、更には母相中の析出粒子が固溶してしまうため強度および導電率が低下する。また大気中の熱処理では温度範囲に関わらず表面酸化が著しく進行する。材料温度が600℃を超える場合および大気中での熱処理では、Ni, Si, Mg量および重量比を規定しても酸洗だけでは表面酸化皮膜を完全に除去することはできないため、相当量の材料表面の研磨が必要となる。従って本発明合金の最終の熱処理は還元性ガスあるいは不活性ガス雰囲気中において材料温度が300~600℃の範囲で行うことが必要である。

## 【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明する。高周波溶解炉にて表1に示す各種成分組成の銅合金を溶製し、厚さ20mmのインゴットに鑄造した。

## 【0023】

【表1】

※た。そして400~600℃の各組成で最高の強度が得られる温度で各5時間の時効処理を行い、その後、さらに高強度が得られるよう、冷間圧延で厚さ0.25mmの板とし、最後に還元ガス(75% $H_2$ -25% $N_2$ )雰囲気中において表1に

示した温度で10秒～5分の熱処理を適宜施した。

【0025】最終熱処理後の試料のオージェ分析は、走査マイクロオージェ電子分光分析装置により、電子銃加速電圧5kV、分析領域50 $\mu$ m×50 $\mu$ mで定性分析を3箇所で行い、得られた微分型ワイドスペクトル上のMgサブピークとSiサブピークの強度比（振幅比）を測定し平均を\*

本発明合金及び比較合金評価結果

	No.	強度比 Mg/Si	引張強さ N/mm <sup>2</sup>	導電率 %IACS	応力 緩和率 %	半田 濡れ時間 秒
本 発 明 合 金	1	1.4	710	50	18	1.0
	2	2.3	721	44	16	0.8
	3	4.7	698	45	15	0.6
	4	1.1	684	47	19	1.4
	5	2.6	612	64	20	1.2
	6	3.9	654	40	15	0.9
	7	1.3	678	52	17	1.1
	8	1.8	647	56	20	0.9
	9	1.5	702	41	20	1.5
	10	2.2	725	52	17	1.2
	11	1.6	714	41	19	1.0
	12	5.1	712	48	19	0.8
比 較 合 金	1	1.4	483	56	10	0.6
	2	2.3	724	37	17	1.1
	3	1.1	627	48	20	1.5
	4	4.8	698	49	10	0.9
	5	2.1	690	30	17	1.4
	6	1.9	710	30	18	1.3
	7	0.9	621	38	17	2.2
	8	0.8	703	47	20	2.4
	9	0.7	685	44	19	2.4
	10	0.3	644	45	29	× 半田濡れで
	11	0.6	592	47	16	2.6
	12	0.8	694	49	17	2.3

【0028】強度については引張試験機において引張強さを測定した。電気伝導性は導電率（%IACS）により評価した。応力緩和特性は150℃の大気中で、0.2%耐力の80%の曲げ応力を負荷し、1000時間後の応力緩和率を%で評価した。表面特性は半田付け性により評価を行った。半田付け性の評価はメニスコグラフ法で行い、23±3℃の60%Sn-Pb浴に深さ2mmで10秒間浸漬し、半田が完全に濡れるまでの時間、半田濡れ時間を測定した。なお半田付け性評価前の前処理は、アセトン脱脂後、酸洗として10vol%硫酸水溶液に10秒間浸漬・攪拌し、水洗・乾燥後、25%ロジーンエタノール溶液中に試験片を5秒間浸漬させフラックスを塗布した。半田濡れ時間は一般に2.0秒以下のものが良好とされる。

【0029】表2からわかるように、本発明合金No.1～No.12は優れた強度、導電性、応力緩和特性および半田付け性を有している。特に応力緩和率はいずれの発明合金も20%以下と良好であり、半田濡れ時間も1.5秒以下と良好である。

※50

\*とり、オージェピーク強度比とした。

【0026】このようにして得られた各合金につき諸特性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

※【0030】一方、比較合金のうちNo.1～No.5は、本発明合金と一部組成が異なるものであるが、本発明合金と比較すると、No.1はNiが低いいため強度が劣る。No.2はSiが高いため導電率が劣る。No.3はMgが低いため応力緩和特性が劣る。No.4は特性上は良好であるが、Mg濃度が高いため鋳造時の鋳肌品質が悪くまた熱間加工時に割れが発生したため歩留が大きく低下した。No.5は範囲を超えて副成分を含むため導電率が劣る。さらにNo.6～No.9は本発明合金と成分量は同一であるが、Ni/Si比あるいはSi/Mg比が異なり、No.6はNi/Si比が高いため導電性が劣り、No.7はNi/Si比が低いいため導電性および半田付け性が劣る。No.8、9はSi/Mg比が大きいため半田付け性が劣る。またNo.10に関してはMgが低くさらにSi/Mg比が大きいため半田付け性が顕著に悪い例である。比較合金No.11は本発明合金と同一組成のものであるが、最終の熱処理の材料温度が本発明の上限を超えているため強度が低下し更には半田付け性も劣化した。比較合金No.12は本発明合金と同一組成のものを最終熱処理温度が

本発明の下限温度より低い温度で熱処理したものであるが、機械特性は良好であるが通板に多くの時間を要した。またオージェピーク強度比が低くなり、半田付け性は劣化する結果となった。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、優れた強度と電気伝導性を有し、さらには応力緩和特性および半田付け性にも優れた銅合金が得られ、リードフレーム、端子、コネクタ等電子材料用銅合金として好適である。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターコード(参考)

C 2 2 F 1/00

6 3 0

C 2 2 F 1/00

6 3 0 M

6 6 1

6 6 1 A

6 9 1

6 9 1 B